

第1問 次の問題A, Bに答えよ。

A. 以下の問に答えよ。必要があれば以下の数値を参考にせよ。

原子量 H : 1.0 C : 12.0 O : 16.0

アボガドロ定数 $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$

〔問〕

I H_2O , CO_2 , PH_3 の中で1分子のもつ非共有電子対の数が最も多いのはどれか。また、その数はいくつか。

II ある原子のまわりにある電子対は、互いに反発しあい、その反発をできるだけ避けるように空間的に位置する性質がある。たとえば、 CH_4 ではCのまわりに電子対が4個あるため、各水素原子はCを中心にして正四面体の頂点の位置にある。そのため、 CH_4 の分子構造は正四面体型となる。また NH_3 ではNのまわりに共有電子対が3個、非共有電子対が1個あり、その分子構造は三角錐型となる。 PH_3 と BF_3 それぞれの分子構造を予想し、その理由とともに示せ。

III H_2O の結晶(氷)中で、一つの酸素原子は4個の酸素原子によって正四面体状に囲まれ、水素原子は酸素原子間を結ぶ線上にある。なぜこのような結晶構造をとるのか、 H_2O の分子構造に基づいて3行以内で説明せよ。

IV ダイヤモンドは、立方体の単位格子中に正四面体型に結合した炭素原子が8個含まれており、密度は 3.51 g/cm^3 である。 H_2O の結晶(氷)中で酸素原子がダイヤモンド構造をとるとすると、 0°C でその単位格子の体積はダイヤモンドの5.71倍となる。このとき、 0°C での氷の密度(g/cm^3)を有効数字2桁で求めよ。解答は結果だけでなく、途中の考え方や式も示せ。

V CO_2 の結晶（ドライアイス）は、一辺が 0.56 nm の立方体の単位格子からなり、炭素原子は立方体の頂点と各面の中心（面心）にある。また、 CO_2 分子内の酸素原子の中心間の距離は 0.23 nm である。 CO_2 の結晶中で最も近い炭素原子の中心間の距離は、 CO_2 分子内の炭素原子と酸素原子の中心間の距離の何倍となっているか、有効数字 2 桁で求めよ。解答は結果だけでなく、途中の考え方や式も示せ。

VI 1 atm で CO_2 の結晶は -79°C で昇華するのに対し、 H_2O の結晶の融点は 0°C である。また、ダイヤモンドの融点は非常に高く 3000°C 以上である。これらの結晶が気体や液体に変わる温度が大きく異なる理由を、3 行以内で説明せよ。

B. アルミニウムについての実験に関する以下の文を読み、ⅦからⅪの各問に答えよ。

[実験1] 実験室に保管されていたアルミニウム片を希塩酸中に入れて様子を見たところ、ある現象が観測された。この現象は、初めからしばらくの間は穏やかであったが、その後徐々に激しくなった。

[実験2] あるアルミニウム化合物の結晶を得るために、次の操作を行った。

操作① ビーカーの中で4gのアルミニウムの粉末を200mlの4mol/l水酸化カリウム水溶液に溶かした。

操作② ①の溶液に、100mlの9mol/l硫酸を注意深く徐々に加えた。

操作③ ②のビーカーを水槽に入れて、徐々に冷やしながらか静かに放置し、結晶を析出させた。

(参考：原子量はAl = 27とする。)

[問]

Ⅶ 下線部(1)の現象はどのような現象か。また、この現象に対応する反応式を書け。

Ⅷ 下線部(2)のような実験結果が得られた原因について推測し、説明せよ。

Ⅸ 操作①を行う際に注意すべき点を2点挙げ、なぜ注意すべきなのか説明せよ。

X 操作②を行う間に、どのような現象が観測されるか。観測される現象を説明し、対応する反応式を書け。

Ⅺ 下線部(3)で結晶として得られる化合物の化学式を書け。

- XII 下線部(3)で得られた結晶を水に溶かした溶液中でのアルミニウムイオンの構造を、図1の例にならって立体構造がわかるように図示せよ。ただし、水溶液中でアルミニウムイオンは Fe^{2+} と同様の構造の錯イオンを形成する。

(例)

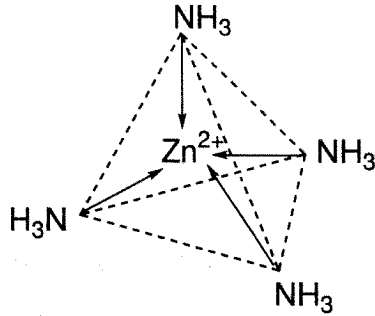


図1

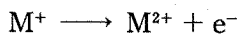
- XIII 下線部(3)で得られた結晶を水に溶かした溶液は酸性、中性、およびアルカリ性のいずれを示すか。理由とともに答えよ。

第2問 次の問題A, Bに答えよ。

A. 下記の各問に答えよ。ただし M^+ , M^{2+} , Z , Z^{2+} は半透膜を透過せず、浸透圧の効果は無視してよいものとする。また反応は、式で与えられた反応と水の酸化・還元以外は考慮しなくてよい。ファラデー定数は $F[C/mol]$ とせよ。

〔問〕

I 試料溶液に、あるイオン M^+ の塩が溶解している。この濃度を電気分解によって求めたい。まず図2に示した左右対称な電解槽の、半透膜の左側に試料溶液を $v[l]$ 注いだ。右側には、電気分解されない電解質を純水（純粋な水）に適量溶解させたものを、同じく $v[l]$ 注いだ。左側の電極を陽極、右側を陰極として、溶液をかき混ぜながら、一定の電流値 $i[A]$ で電気分解を行った。このとき、陽極では次の反応が起こる。



電流値 $i[A]$ で電気分解を続けるためには、両極間の電圧をおおよそ図3のように調整する必要があった。電圧が高いほど、陽極では、より酸化されにくい物質をも酸化することができ、陰極では、より還元されにくい物質をも還元することができる。時刻 $t_1[s]$ で電圧を大きく変化させる必要があったのはなぜか、説明せよ。なお実験終了時には、試料溶液中に M^+ は残っていなかった。

II 実験前に試料溶液に含まれていた M^+ の濃度を求めよ。答えに至る過程も示せ。

III ある分子 Z の溶液について、その濃度を求めたい。ただし、この分子を電極上で酸化する反応は非常に遅いため、次のような手順を用いた。まず、試料溶液に適当な量の M^{2+} の塩を溶解させ（このときの体積変化は無視できる）、次のような反応を起こさせた。



この試料溶液を用いて、上記 I と同様の実験を行ったところ、電圧を変化させる時刻が t_2 [s] となった以外は、図 3 と同様の結果が得られた。実験前に試料溶液に含まれていた Z の濃度を求めよ。答えに至る過程も示せ。なお実験終了時には、試料溶液中に Z や M^+ は残っていなかったものとする。

IV 上記 III の実験において、Z と M^{2+} の反応が遅いと、Z の濃度を正確に測れない場合がある。この問題が生じた場合、これを解決するためには、次の (a)、(b)、(c) の処置がそれぞれ効果があるか、逆効果であるかを、理由とともに記せ。

- (a) M^{2+} の塩を溶解させてから電気分解を始めるまでの時間を二倍にする。
- (b) 溶解させる M^{2+} の塩の濃度を二倍にする。
- (c) 電流値を二倍にする。

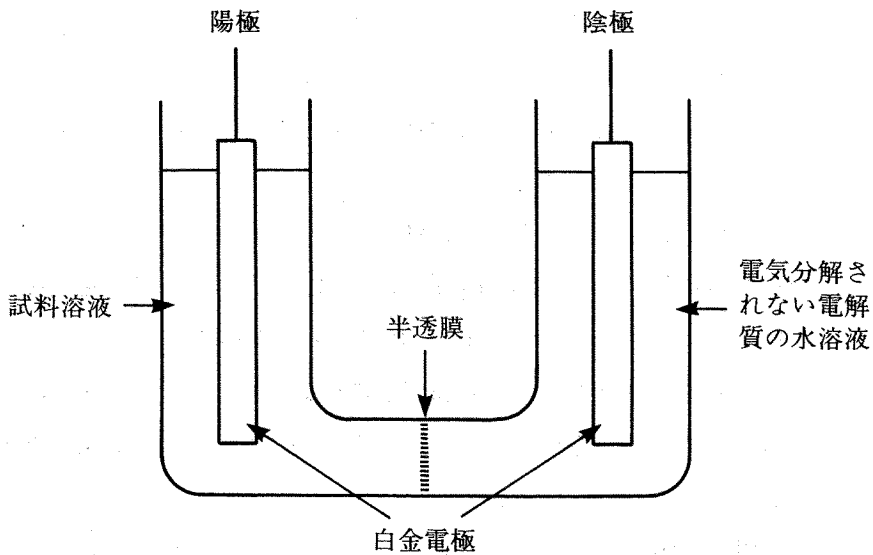


図 2

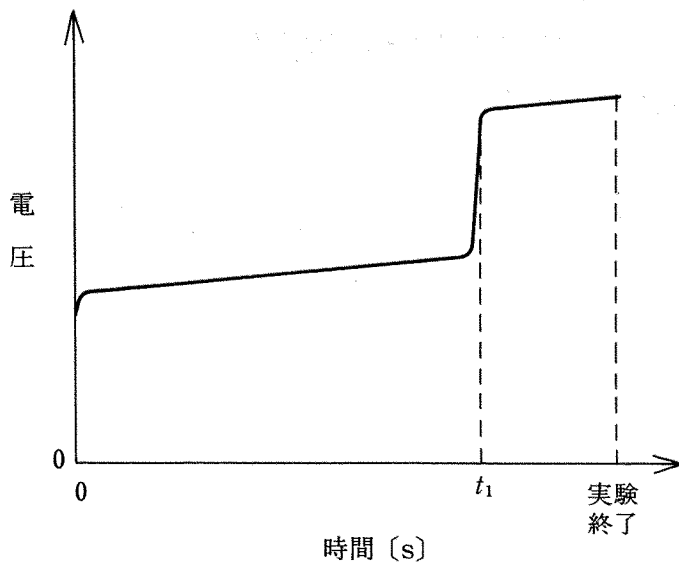


図 3

B. 純水だけを通す半透膜のついた U 字管がある。図 4 のように片側に海水を、反対側に純水を入れ、海水側に浸透圧以上の圧力をかけると、浸透圧に逆らって純水が海水側から純水側に移動する。この操作は逆浸透膜分離法と呼ばれ海水の淡水化に用いられる。操作中、水溶液のイオン濃度は均一とする。簡単のため海水中に含まれるイオン濃度は以下の表の通りとする。

海水中における 25.0°C での CaSO_4 の溶解度積は、以下の式で表される。

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 7.30 \times 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

イオンの溶解度積とは、溶解しているそれぞれのイオン濃度の積の最大値のことで、それ以上になると塩が析出する。ここで扱う濃縮または希釈した海水、通常の海水および純水の密度は等しく 1.00 g/cm³ とする。なお、1.0 atm は 1.0 cm² 当たり 1.0 kgw の重量が加えられた時の圧力と等しいとする。浸透圧は以下のファン・ト・ホッフの式に従う。

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

π は浸透圧 (atm), $\frac{n}{V}$ は体積モル濃度 (mol/l), T は絶対温度 (K) を示し、 R は気体定数であり、0.0821 l·atm/K·mol である。温度は 25.0°C, U 字管の断面積は 1.00 cm² である。このとき、以下の設問に答えよ。答えは有効数字 2 桁で示し、答えに至る過程も記せ。

必要ならば $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$, $\sqrt{7.3} = 2.70$ を用いよ。

海水中の溶解塩の組成 (mol/l)

Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	全イオン濃度
0.435	0.0500	0.0100	0.535	0.0100	1.04

〔問〕

V 純水で 1000 倍に希釈した海水を片側に 100 ml, 反対側に純水を 100 ml 入れ、海水側に圧力をかけ静置した。左右の水位を等しくするためには、希釈海水側に何気圧の圧力をかければよいか。

VI 片側に 1000 倍に希釈した海水を 100 ml, 反対側に純水を 100 ml 入れ, 純水側にも希釈海水側にも圧力をかけず, 静置した。両側の水柱の高さの差は何センチメートルか。

VII 片側に海水を 100 ml, 反対側に純水を 100 ml 入れた。海水側に圧力をかけ純水を純水側にゆっくりと移動させ, 十分な時間待った。そのとき濃縮した海水中に硫酸カルシウムの塩が析出した。海水に何気圧以上の圧力を加えたとき塩が析出したか。また, そのときまでに新たに生成した純水の量は何 ml か。

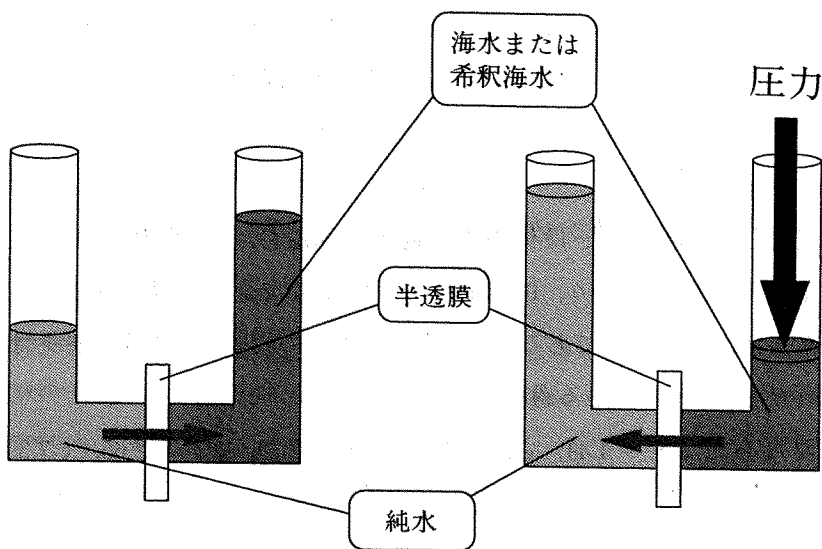
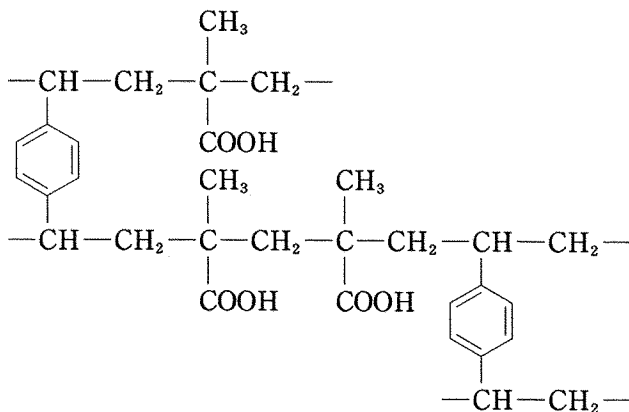


図 4

第3問 次の問題A, Bに答えよ。

A. 下記の文を読み, 以下の設問に答えよ。ただし, 計算問題では答のみならず, 答にいたる過程もわかるように解答し, 答は有効数字2桁で表せ。

下記の構造式はある陽イオン交換樹脂Aの構造の一部を示したものである。この樹脂はメタクリル酸(分子量86)と*p*-ジビニルベンゼン(分子量130)を共重合させることにより合成される。*p*-ジビニルベンゼンは*p*-ジエチルベンゼンの酸化などにより得られる。



〔問〕

- I メタクリル酸の構造式を記せ。
- II メタクリル酸が臭素と反応して得られる化合物は2種類存在する。この2種の反応生成物の互いの関係を述べよ。
- III *p*-ジビニルベンゼンを出発物質として, *p*-ジビニルベンゼンのベンゼン環上の水素原子1個が臭素原子に置換された化合物を合成する方法を記せ。

IV *p*-ジビニルベンゼンを希硫酸中で過マンガン酸カリウムと反応させると、テレフタル酸と二酸化炭素が生成する。この時、過マンガン酸イオンは Mn^{2+} まで還元される。この反応を係数を含む反応式で表せ。

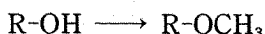
V イオン交換樹脂Aは、NaOH や $NaHCO_3$ のような塩基や弱酸塩の水溶液からはナトリウムイオンを捕捉することができるが、NaCl のような強酸塩の水溶液からはナトリウムイオンをほとんど捕捉できない。この理由をイオン交換樹脂Aを R-COOH で表した化学反応式を用いて説明せよ。

VI イオン交換樹脂A 1.0 g を中和するのに、0.20 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液が 50 ml 必要であった。樹脂Aの合成原料中における、*p*-ジビニルベンゼンのメタクリル酸に対する重量比 (%) を求めよ。ただし、原料となる2種の単量体はすべて反応して、イオン交換樹脂Aが生成するものとする。

B. 下記の文章を読み、以下の設問に答えよ。

デンプンはグルコース分子の脱水縮合による繰り返し構造をもつ分子量が数万～数百万の多糖である。ある性質の差を利用することにより、デンプンを直鎖状構造のアミロースと多くの分岐構造をもつアミロペクチンに分けることができる。⁽¹⁾

アミロペクチン 2.43 g に対してヨウ化メチルを反応させて、その構造中に存在するすべてのヒドロキシル基を次式に示すようにメチル化した。



その後、酸処理によりグルコース単位間の結合を完全に加水分解すると、分子量の異なる 3 種の化合物が生成物として得られた。そのうちの 1 つを化合物 A と⁽²⁾して、その収量を求めると 142 mg であった。さらに、得られた化合物 A の全量を完全燃焼させると 265 mg の二酸化炭素と 108 mg の水が生成した。ただし、すべての過程において反応は完全に進行したとみなす。

〔問〕

VII 単糖のグルコースはフェーリング試薬や銀鏡反応などに対して明瞭な還元性を示すが、デンプンは実験的に測定できるような還元性を示さない。その理由を説明せよ。

VIII 下線部(1)で示した、デンプンをアミロースとアミロペクチンに分けるために利用する性質とは何か。

IX 下線部(2)で示した 3 種の化合物の分子式を記せ。

- X 設問IXの答の中から化合物 A に相当する分子式を選択せよ。それを選択するに至った算出の過程ならびに分子式を記せ。
- XI 実験に用いたアミロペクチンでは、それを構成する全グルコース単位のうち、分岐点上に存在するグルコース単位は全体の何 % と言えるか。その算出の過程を示し、答を有効数字 3 桁として記せ。